

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129028

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

H01B 1/00

H05K 1/09

(21)Application number : 07-309814

(71)Applicant : DAIKEN KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 01.11.1995

(72)Inventor : NISHIGAKI SUSUMU

OKABE HIROKI

HARADA AKIO

(54) MANUFACTURE OF METAL POWDER HAVING INORGANIC FILM, AND METAL POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a metal powder capable of holding the initial particle form even when a surface coating is converted to an oxide layer by using a nonaqueous solvent as the dispersing solvent of the metal powder, and separating the metal powder after the nonaqueous solvent is brought into contact with moisture.

SOLUTION: A metal powder is dispersed into a solvent to dissolve a metal alkoxide. Otherwise, the metal alkoxide is dissolved in a nonaqueous solvent to disperse the metal powder. The nonaqueous solvent into which the metal powder and metal alkoxide are dispersed or dissolved is brought into contact with water to hydrolyze the metal, alkoxide, and a film of metal oxide-hydroxide is formed on the surface of the metal powder. The metal powder is separated from the solvent, and dried. According to this method, a uniform coating layer can be formed on the surface of the metal powder, and even when the surface coating is converted into an oxide layer by high temperature heating, the metal powder holding the initial particle form can be provided. As the metal powder, at least one kind selected from gold, silver, copper, platinum and palladium can be used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129028

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H01B 1/00

9459-5L

H01B 1/00

M

H05K 1/09

H05K 1/09

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平7-309814

(22) 出願日

平成7年(1995)11月1日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年5月31日  
岐阜大学地域共同研究センター発行の「岐阜大学地域共同研究センター研究成果報告書第5号」に発表

(71) 出願人

591040292

大研化学工業株式会社

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

(72) 発明者

西垣 進

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

大研化学工業株式会社内

(72) 発明者

岡部 浩城

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

大研化学工業株式会社内

(72) 発明者

原田 昭雄

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

大研化学工業株式会社内

(74) 代理人

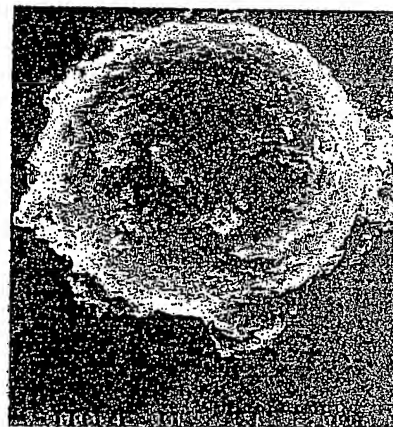
弁理士 森岡 博

(54) 【発明の名称】 無機皮膜を有する金属粉の製造法及び金属粉

(57) 【要約】

【課題】 高温加熱により表面コーティングを酸化物層に変換しても初期の粒形を保持する金属粉の製造法。金属粒子表面に電気的性質、熱的性質が改質され、改質がなされた機能性酸化物層設ける。

【解決手段】 金属粉末を分散させると共に金属アルコキシドを溶解した非水溶媒を水分と接触させ、ついで該金属粉末を分離する無機皮膜を有する金属粉の製造法。この金属粉末をさらに熱処理して粉末の表面に酸化皮膜を形成する金属粉末の製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉を分散させると共に金属アルコキシドを溶解した非水溶媒を水分と接触させ、ついで該金属粉を分離することを特徴とする無機皮膜を有する金属粉の製造法。

【請求項2】 非水溶媒に水分を含有するガスを導入する請求項1の製造法。

【請求項3】 金属粉が金、銀、銅、白金及びパラジウムから選ばれた少なくとも1種の金属粉である請求項1の製造法。

【請求項4】 金属アルコキシドがチタンアルコキシド、亜鉛アルコキシド及びスズアルコキシドから選ばれた少なくとも1種の金属アルコキシドである請求項1の製造法。

【請求項5】 請求項1にて得られた金属粉をさらに熱処理することを特徴とする酸化皮膜を有する金属粉の製造法。

【請求項6】 熱処理温度が金属アルコキシドの加水分解物が酸化物となる温度以上で、金属粉の融点未満の温度である請求項5の製造法。

【請求項7】 金属粉を分散させると共に金属アルコキシドを溶解した非水溶媒を水分と接触させ、ついで該金属粉を分離し、さらに該金属粉を熱処理して得られる無機皮膜を有する金属粉。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の利用分野】 本発明は電極用導電性塗料などに用いられる無機皮膜を有する金属の製造法に関する。本発明の金属粉は電子部品用電極、新規機能を有する各種電子部品、触媒、センサーなどにも有用である。

## 【0002】

【発明の背景】 金属粒子の表面に無機皮膜を設けるには種々の方法が提案されている。例えば、湿式法では金属粉末を有機溶媒等に分散させ、これに有機金属化合物を添加し、これを濾過乾燥したり、あるいは有機金属化合物の溶液に金属粉末を混合分散させた後濾過乾燥する方法が開示されている。しかしながら、このような公知技術には、金属粉末の分散溶媒として非水溶媒を用いること、またそのような分散系と水分とを接触させることについての記載は全くない。

【0003】 このような従来の金属粉では、コーティングが均一でなく、また金属粒子表面に存在する有機金属化合物の加水分解に伴って多くの粒子が凝集してしまい、金属粉の取り扱いが困難になるなどの欠点がある。さらにこのような金属粉では、例えばこれを積層コンデンサーに用いると焼成により内部電極層がセラミック誘導体層よりも大きく収縮し、内部電極と外部端子との接触が不十分となって電極の断落が発生したり、金属粉の融点近くにおける焼結によって凝縮が起こって電極面積が狭くなり容量の低下を生じる。

## 【0004】

【発明の目的及び概要】 本発明の目的は、高温加熱によって表面コーティングを酸化物層に変換しても初期の粒形を保持し得る皮膜を設けた金属粉の製造法を提供することにある。また、本発明の他の目的はこのようにして得られた金属粉に対し必要により熱処理等の再処理を行い、金属粒子表面の電気伝導度、誘電率などの電気的性質、熱伝導率、熱収縮率、熱膨張率などの特性を改質し、また触媒特性、センサー特性などの改質がなされた機能性酸化物層を形成した金属粉の製造法を提供することにある。

【0005】 本発明者らは前記の課題について鋭意研究を行った結果、金属粉を分散した溶媒中にて金属アルコキシドを加水分解して金属粉表面に加水分解物を被覆すること、および溶媒として水との親和性がなく水を溶解しない非水溶媒を用いることにより、表面に被膜を有する金属粒子が相互に結合がなく独立して均一に得られるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は金属粉末を分散させると共に金属アルコキシドを溶解した非水溶媒を水分と接触させ、ついで該金属粉末を分離することを特徴とする無機皮膜を有する金属粉の製造法を提供するものである。本発明はこのように処理して得られた金属粉末をさらに熱処理して粉末の表面に酸化皮膜を形成する金属粉末の製造法を提供するものである。

## 【0007】 (1) 金属粉末

本発明にて得られた無機皮膜を有する金属粉は、金属粒子の表面が異なる金属の酸化・水酸化皮膜で覆われている。

【0008】 本発明の製造法にて用いられる金属粉末としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、あるいはこれらの金属の合金、またはこれらと他の金属との合金などが挙げられる。これら金属粉末は単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。これら金属粉末は硝酸塩溶液をヒドラジンなどの還元剤で還元する方法、アトマイズ法など公知の金属粉末の製造法により製造したものがいずれも用いられるが、粉体の球形形状、均一性の点から硝酸塩水溶液を還元後、エマルジョン内で凝集させて球状としたものが好ましい。

## 【0009】 (2) 金属アルコキシド

金属アルコキシドとしては、チタン、亜鉛、スズ、ランタノイド金属、ジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、アンチモン、タンタル、ニオブ、マグネシウム、バナジウム、リチウム、ナトリウム、ケイ素など各種の金属のアルコキシド(本明細書において金属アルコキシドにはケイ素アルコキシドを含める)およびこれらの複合アルコキシドなどが挙げられ、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど各種低級アルコールのアルコキシドを用いる

ことができる。これら金属アルコキシドのうち、特にチタンテトライソプロポキシド (TiIP)、亜鉛ジノルマルプロポリシド (ZnNP)、スズテトライソプロポキシド (SnIP) が、均一なコーティングを得られる点から好ましい。特に、熱処理後の酸化亜鉛皮膜は特に均一で緻密な微粒子からなるコーティングが得られる。

#### 【0010】(3) 溶媒

このような金属粉末の処理に用いる溶媒としては、前記金属アルコキシドを溶解し、実質的に水分を含有しない非水溶媒であればいずれも使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの鎖状、環状の炭化水素系溶剤、シクロヘキサノンなどのケトン類、あるいは非炭化水素系溶剤など、適宜の溶剤が用いられてよい。これらのうち、芳香族系炭化水素系溶剤、特にキシレン、ベンゼン、トルエンが好ましい。

【0011】なお、金属粒子表面への加水分解物の析出には溶媒の種類が大きく影響する。例えば、後記の実施例及び比較例に示すように、用いた溶媒であるイソプロパノール(水と自由に混合)、イソブタノール(水15重量%を溶解)およびキシレン(非常にわずかの水のみの溶解)により金属表面皮膜の性状が大きく影響される。

【0012】すなわち、表面コーティングを行う場合、加水分解反応は金属粒子表面で起こることが望ましいが、溶媒が水を相当量溶解させる場合は、溶媒中でも容易に金属アルコキシドと水とが反応し、金属粒子表面での優先的な加水分解、析出が起こらないと推測される。これに対して、水をほとんど溶解しない溶媒では外部から導入された水が金属粒子の表面に存在する酸化物に付着、濃縮され、この水によって金属粒子表面での加水分解反応が進行し、粒子表面がコーティングされるものと推測される。

#### 【0013】(4) 表面処理操作

金属粉末の表面処理を行うには、前記溶媒に金属粉末を分散し、金属アルコキシドを溶解する。あるいは先に金属アルコキシドを非水溶媒中に溶解し、これに金属粉末を分散してもよい。ここで用いられる溶媒量は、金属粉末100重量部に対し、500mL~10Lである。これより溶媒量が少ないと、金属粉末の分散が不均一になり好ましくない。また、これより溶媒量が多いと溶媒の回収費用が大きい。

【0014】金属アルコキシドの使用量は、酸化物となったときに皮膜厚さが10nm~1μm、好ましくは50~300nmとなるように被覆可能な量とする。

【0015】金属アルコキシドの添加量がこれより少ないと、金属粉末の表面に良好な金属皮膜が得られない。また、これより多くても効果の増大は認められない。

【0016】また、必要により溶媒中にはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のエタノールアミンな

ど、金属アルコキシドの加水分解を抑制する化合物を添加するのが好ましい。このような安定剤の添加によりコーティングが均一となる。かかる分解抑制剤の添加量は金属アルコキシド1モルに対し、0.05~10モル、好ましくは0.2~5モル程度である。

【0017】このようにして非水溶媒に金属粉末および金属アルコキシドを分散あるいは溶解した非水溶媒を水とを接触させて金属アルコキシドを加水分解し、核となる金属粉末の表面に金属酸化物-水酸化物の皮膜を形成する。

【0018】このような水との接触は、溶媒中への水蒸気の導入、水蒸気を含む窒素、その他のガスの溶媒へのバブリング、あるいは水蒸気、水分を含む雰囲気中への金属粉末及び金属アルコキシドを含む前記非水溶媒のフラッシュ、あるいは加熱分解などの反応により水を放出する成分を溶媒中に配合するなど種々の手段を用いることができる。

【0019】好ましくは加熱、還流して金属アルコキシドを分解し、金属粉末の表面にゲル皮膜を形成する。かかる加熱は、50℃~溶媒の沸点、好ましくは70℃~溶媒の沸点で、0.5~12時間行う。

【0020】なお、金属粒子表面以外への析出粒子の防止をはかるには、前記のようにエタノールアミンなどの加水分解に対する安定化剤を添加するほか反応系に供給する水の量を減らしたり、金属アルコキシドを少しずつ加えてもよい。これらのうち、安定化剤を用いる方法が操作上から好ましい。

【0021】このようにして処理した溶媒から金属粉末を濾過、デカンテーションなど適宜の方法により分離し、乾燥する。

#### 【0022】(5) コーティング粒子の熱処理

このような処理により金属アルコキシドの加水分解物により表面処理被覆された金属粉末の表面は乾燥後ゲルとなる。かかる粒子を必要により加熱、焼成し酸化物として用いるのが好ましい。

【0023】焼成温度は、一般に金属粒子の融点以下であり、粒子の加工温度及び所望の特性に応じて適宜変更してよい。具体的には、焼成温度は金属アルコキシドの加水分解物が酸化物となる温度以上で、一般に400℃~金属粒子の融点であり、好ましくは500℃~金属粒子の融点である。例えば、亜鉛コーティング粒子の場合、500℃~金属粒子の融点であり、銀粒子を亜鉛コーティングした場合は約400℃~約950℃である。また、加熱時間は0.5~5時間程度が好ましい。

【0024】このようにして得られた金属粉末の表面には金属アルコキシドの金属成分の酸化物が均一な皮膜として形成される。得られた金属粉末上の皮膜の厚さは10nm~1μm程度であるのが好ましい。金属の被覆あるいは付着量がこれより少ないと、均一な皮膜が得られず、一方これより多くても金属粉の特性の向上は認めら

れない。

【0025】このようにして得られた金属粉は、従来の金属粉末と同様に処理して、同時焼成用内部電極や機能性電子部品の電極、あるいは他の各種電子部品、触媒、センサーなどに用いられる。

【0026】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。

【0027】【実施例1】

(コーティング) キシレン100mLにTiIPを1mL(0.97g)溶解し、これに硝酸塩水溶液の還元により得られた銀粉(直径3 $\mu$ m、和光純薬(株)製)5gを分散した。この金属アルコキシドの添加量は用いた銀粉すべての表面を酸化物としてコーティングしたときに皮膜の厚さが36nmとなる量である。ついで、この分散液を攪拌し加熱還流しながら、室温中にて水蒸気を飽和させた窒素ガス約100mL/分を6時間にわたりバブリングして、金属アルコキシドの加水分解反応を行った。反応終了後、得られた銀粒子を濾過し、キシレンで数回洗浄し、ついで乾燥して表面被覆を行った銀粒子を得た。

【0028】得られた粉末は電子顕微鏡(H8100及UH8010、(株)日立製作所製)で粒子の形状、表面状態を観察し、付属のエネルギー分散型X線分光器(EDX)で組成分析を行った。結果を図1及び図2並びに下記の表1に示す。スペクトルから明らかなようにこの微粒子はチタンを含む加水分解物であることがわかる。またXPS(ESPA-500、(株)島津製作所)によって表面状態の分析も行った。

【0029】(熱処理)被覆により得られた銀粉について、さらに500℃または銀の融点(960℃)直下の950℃で熱処理し、その時の表面や粒子の焼結の状態の変化を観察した。さらにX線回折計(RAD-R、理学電機(株))によって得られた回折パターンから結晶子径をシェラーの式によって見積もった。また粉末を空気気流中で熱分析(DT-40、(株)島津製作所製)した。

【0030】【実施例2】実施例1においてTiIPに対して等モル量のジエチルアミン(DEA)を添加して反応を行った以外は、実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0031】【実施例3】実施例1におけるTiIPに対して等モル量のジエチルアミン(DEA)を添加し、一方TiIP量を1/5として反応を行った以外は実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0032】【実施例4】実施例2において、TiIPを合計添加量の1/5ずつを5回に分けて1時間おきに反応系に導入した以外は実施例2と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0033】【実施例5】水蒸気の導入量をTiIPに対して3倍モルに制限した以外は、実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。水蒸気量は室温における飽和水蒸気量とガス量からガスの導入時間を短くして制御した。結果を表1に示す。

【0034】【実施例6】水蒸気の導入量をTiIPに対して6倍モル(TiIPの加水分解に必要な量の1.5倍)に制限した以外は、実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0035】【比較例1】溶媒としてイソプロパノールを用いてその沸点で加熱還流して反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた銀粉の粒子の表面に加水分解物の析出はほとんど認められなかった。結果を表1に示す。

【0036】【比較例2】溶媒としてイソブタノールを用いてその沸点で加熱還流して反応を行った以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた銀粉の粒子の表面に加水分解物の析出はほとんど認められなかった。結果を表1に示す。

【0037】【実施例7】金属アルコキシドとしてZnNP0.5g(イソプロパノール溶液で添加)を用い、これと等モル量のジエタノールアミンを用いた以外は、実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0038】【実施例8】金属アルコキシドとして、AlIP5モル%を含むZnNPを用いた以外は実施例7と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0039】【実施例9】金属アルコキシドとしてSnIP0.6g(イソプロパノール溶液で添加)を用い、これと等モル量のトリエタノールアミンを用いた以外は、実施例1と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。結果を表1に示す。

【0040】【実施例10】金属アルコキシドとして、アンチモントリイソプロボキシド5モル%を含むSnIPを用いた以外は実施例9と同様にして表面被覆銀粒子を製造した。

【0041】

【表1】

	金属7カコキッド <sup>1)</sup>	水分量 <sup>2)</sup>	エタノール <sup>3)</sup>	溶媒	粒子形状等の結果	SEM写真
実施例 1	TiIP	無制限(6時間導入)	0	キシレン	小さな加水分解物 粒子表面以外にも析出	図 1
" 2	"	"	DEA 1 モル	"	大きな加水分解物 粒子径不均一 表面のみ選択的析出	図 3
" 3	(5分の1)	"	DEA 1 モル	"	かなり均一コーティング	—
" 4	(1/5から5分)	"	DEA 1 モル	"	厚いコーティング(約200nm)でポーラス 表面以外が減少	図 4
" 5	"	3 倍モル	0	"	ほとんどコーティングされていない	—
" 6	"	6 倍モル	0	"	かなり均一なコーティング 粒子表面以外にも析出	図 5
比較例 1	TiIP	無制限(6時間導入)	0	イソプロパノール	析出せず	—
" 2	TiIP	"	0	イソブタノール	析出せず	—
実施例 7	ZnIP	無制限(6時間導入)	DEA 1 モル	キシレン	微細な粒子の均一コーティング 緻密で薄い膜	—
" 8	ZnIP(Al 5% 純)	"	"	"	表面以外に析出物は認められない	—
" 9	SnIP	"	TEA 1 モル	"	滑らかな表面の加水分解物(300nm)	図 6
" 10	SnIP(Sb 5% 純)	"	"	"	粒子表面以外に凝縮粒子なし	—
					"	図 7

#### 金属粒子は銀

- 1) 亜鉛とスズの金属アルコキシドは 0.5 ~ 0.7 mol/L のイソプロパノール溶液を用いた
- 2) 金属アルコキシドに対する添加量
- 3) 金属アルコキシドに対する添加量

【0042】 [実施例 11、12 及び比較例 3、4] 実施例 7 にて得られた亜鉛コーティングした銀粒子を下記の条件にて熱処理した。熱処理にあたっては高純度アルミナ基板上に粉末をのせ、500℃(実施例 11) の場合は急熱し、950℃(実施例 12) の場合は毎分 5℃で昇温した。

【0043】 このように熱処理した粒子は SEM 写真(図 8 及び図 9) からわかるように、いずれも他の粒子とほとんど焼結しておらず個々の粒子が単独で存在していた。このように酸化亜鉛をコーティングした銀粒子は、銀の融点直下の 950℃の高温でも粒子同士が焼結せず、球形を保持したままである。

【0044】 なお、同様の結果は酸化スズ、チタニアをコーティングした粒子でも同様であった。コーティングが均一であると核の金属粒子の焼結が防止され、その融点に近い温度で熱処理しても粒子は球形を保持したままである。

【0045】 一方、コーティングしていない銀粒子を同様に 500℃(比較例 3) および 950℃(比較例 4) にて加熱した。得られた粒子は 500℃では焼結がかなり進行していた。また 950℃ではほとんどの粒子が堅く焼結していた。

【0046】

【表 2】

	コーティング	処理温度(℃)	保持時間	SEM写真
実施例 11	亜鉛	500	1 時間	図 8
実施例 12	亜鉛	950	10 分	図 9
比較例 3	なし	500	1 時間	
比較例 4	なし	950	10 分	

【0047】

【発明の効果】 本発明の方法によれば、金属粒子の表面に均一なコーティング層が形成され、金属粒子の融点近傍の温度で加熱しても初期の球形を保持したまま、表面コーティング層を高温で処理して酸化物層にすることができ、金属粒子表面に機能性酸化物層の形成が可能である。このため、本発明にて得られた無機皮膜を有する金属は電気伝導度、誘電率などの電気的性質、熱伝導率、

熱収縮率、熱膨張率などの各種特性が改善され、また触媒特性、センサー特性などの改質がなされる。これを用いて配線素材、コンデンサー、金属粉末触媒などの改良をはかると共に、同時焼成時の電極の収縮率調整等の改質や粒子界面を利用した新たな機能性部品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 にて得られた金属粉の形状を示す走査

電子顕微鏡写真である。

【図 2】実施例 1 にて得られた金属粉の EDX スペクトルである。

【図 3】実施例 2 にて得られた金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 4】実施例 4 にて得られた金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 5】実施例 6 にて得られた金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 6】実施例 8 にて得られた金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 7】実施例 10 にて得られた金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

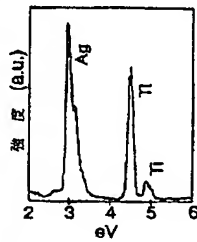
【図 8】実施例 11 にて得られた熱処理金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 9】実施例 12 にて得られた熱処理金属粉の形状を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】



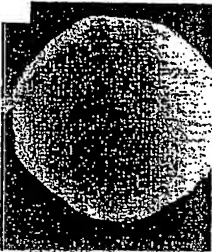
【図 4】



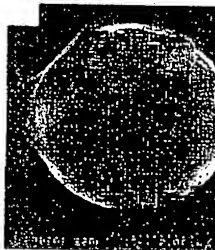
【図 5】



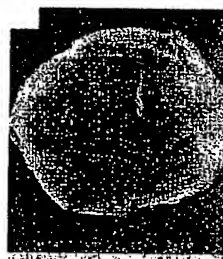
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】

